

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: ZOCH, Heinz et al.)
Serial No.: To Be Assigned) Group Art Unit: To Be Assigned
Filed: Concurrent Herewith) Examiner: To Be Assigned
For: Aqueous, Colloidal, Freeze-)
Resistant and Storage-Stable Gas)
Black Suspension)

CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Relating to the above-identified United States patent application, and under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of German Application No. 102 35 027.2, filed in Germany on July 31, 2002.

In support of Applicants' claim for priority, a certified copy of said German application is attached hereto.

Respectfully submitted,

SMITH, GAMBRELL & RUSSELL, LLP



By: Robert G. Weilacher, Reg. No. 20,531

Dated: July 24, 2003
Suite 3100, Promenade II
1230 Peachtree Street, N.E.
Atlanta, Georgia 30309-3592
Ph: (404) 815-3593
Fax: (404) 685-6893

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 35 027.2

Anmeldetag: 31. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Wässrige, kolloidale, gefrier- und lagerstabile Gas-rußsuspension

IPC: B 01 J, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hessinger

**Wäßrige, kolloidale, gefrier- und lagerstabile
Gasrußsuspension**

- 5 Die Erfindung betrifft eine wäßrige, kolloidale, gefrier- und lagerstabile Gasrußsuspension, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Wäßrige, kolloidale Rußsuspensionen werden zur Herstellung von Lacken, Druckfarben oder auch direkt als Tinten, zum Beispiel bei Tintenstrahldruckern (Ink-Jet), eingesetzt.

Es ist bekannt, Pigmentruße in Ink-Jet-Tinten zu verwenden (US-A 5,085,698, US-A 5,320 668). Darin werden unter anderem wasserlösliche Acrylate zur Pigmentstabilisierung eingesetzt.

- 15 Es sind ferner wäßrige Rußsuspensionen mit Rußen, deren mittlere Primärteilchengröße nicht größer als 30 nm und deren DBP-Zahl mindestens 75 ml/100 g beträgt, bekannt (US-A 5,538,548).

20 Es ist weiterhin bekannt, wäßrige Rußsuspensionen unter Verwendung von wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln und wasserlöslichen Acrylharzen herzustellen (US-A 5,609,671).

Nachteil der bekannten Rußsuspensionen ist die Notwendigkeit, neben dem eigentlichen Netzmittel zur Stabilisierung des Pigments, weitere Zusatzstoffe zur Verbesserung der 25 anwendungstechnischen Eigenschaften, wie Dispergiergrad, Lagerstabilität bei Raumtemperatur, Gefrierstabilität, optische Dichte, Viskosität, Zeta-Potential und Teilchengrößenverteilung, den Suspensionen zuzugeben.

Durch die Zugabe des Netzmittels und der Zusatzstoffe ist die Flexibilität der Verwendung der Suspension eingeschränkt. Die Gefahr von Unverträglichkeiten in der entsprechenden Endformulierung steigt an, und es wird notwendig, spezielle

5 Suspensionen für spezielle Anwendungen zu entwickeln.

Ein weiterer Nachteil der Zugabe des Netzmittels und der Zusatzstoffe, bei denen es sich in der Regel um lösliche, beziehungsweise mischbare organische Stoffe handelt, ist deren toxisches, beziehungsweise ökotoxisches Potential.

10 Insbesondere relativ leicht flüchtige Verbindungen bergen die Gefahr der inhalativen Aufnahme bei der Anwendung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine wäßrige Gasrußsuspension zur Verfügung zu stellen, die keine Zusatzstoffe benötigt, um die gewünschten

15 anwendungstechnischen Eigenschaften, wie beispielsweise Dispergiergrad, Lagerstabilität, Gefrierstabilität, optische Dichte, Viskosität, Zeta-Potential und Teilchengrößenverteilung, einzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist eine wäßrige, kolloidale,

20 gefrier- und lagerstabile Gasrußsuspension, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass diese aus 2 - 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 25 Gew.-%, Gasruß, 0 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 - 30

Gew.-%, Ruß, einem dispergierunterstützenden Additiv, einem Biozid und Wasser besteht, und das Zetapotential kleiner -10

25 mV, vorzugsweise kleiner -25 mV, die Oberflächenspannung größer 50 mN/m, vorzugsweise größer 60 mN/m, und die mittlere Teilchengröße kleiner 200 nm, vorzugsweise kleiner 100 nm, ist.

Kolloidal bedeutet die gleichmäßige Verteilung von Teilchen

30 mit Durchmesser von 10 nm - 10 µm in einem Suspensionsmittel.

Für die Verwendung in Tinten ist eine niedrige Viskosität je

nach Druckverfahren vorteilhaft, um die gewünschten Druckeigenschaften, beispielsweise Druckschärfe, zu erhalten. Ein niedriges Zetapotential, das den Ladungszustand der Teilchen in der Rußsuspension beschreibt, ist eine Meßgröße für die gute Suspensionsstabilität. Eine hohe Oberflächenspannung beeinflußt, beispielsweise beim Inkjet-Verfahren positiv die Tröpfchenbildung. Ein hoher Dispergiergrad ist von wesentlicher Bedeutung für eine gute Lagerstabilität, für gute koloristische Eigenschaften in der Anwendung und zur Verhinderung von Düsenverstopfungen speziell beim Inkjet-Verfahren.

Der pH-Wert der wäßrigen, kolloidalen Gasrußsuspension kann 6 - 12, vorzugsweise 8 - 10, betragen.

Der Gasruß kann eine Primärteilchengröße von 8 - 40 nm und einen DBP-Wert von 40 - 200 ml/100g aufweisen. Der Gasruß kann auch eine Mischung von verschiedenen Gasrußen sein. Als Gasruße können beispielsweise Farbruß FW 200, Farbruß FW 2, Farbruß FW 2 V, Farbruß FW 1, Farbruß FW 18, Farbruß S 170, Farbruß S 160, Spezialruß 6, Spezialruß 5, Spezialruß 4, Spezialruß 4A, NIPex 150, NIPex 160 IQ, NIPex 170 IQ, NIPex 180 IQ, Printex U, Printex V, Printex 140 U oder Printex 140 V der Firma Degussa AG verwendet werden.

Als Ruß können Pigmentruße mit einer mittleren Primärteilchengröße von 8 bis 80 nm, vorzugsweise 10 bis 45 nm, und einer DBP-Zahl von 40 bis 200 ml/100g, vorzugsweise 60 bis 150 ml/100g, eingesetzt werden. Als Ruße können weiterhin Pigmentruße, die mittels Furnace-, Channel- oder Flammrußverfahren hergestellt werden, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Printex 95, Printex 90, Printex 85, Printex 80, Printex 75, Printex 55, Printex 45, Printex 40, Printex P, Printex 60, Printex XE 2, Printex L 6, Printex L, Printex 300, Printex 30, Printex 3, Printex 35, Printex 25,

Printex 200, Printex A, Printex G, Spezialruß 550, Spezialruß 350, Spezialruß 250, Spezialruß 100, Flammruß 101, NIPex 35, NIPex 60, NIPex 70 oder NIPex 90.

Das Biozid kann in Mengen von 0,01 - 1,0 Gew.-% zugesetzt werden. Als Biozid können Isothiazolinon-Derivate, Formaldehydabspalter oder Kombinationsprodukte beider Produktklassen verwendet werden. Beispielsweise können als Biozid Parmetol der Firma Schülke & Mayr, Ebotec der Firma Bode Chemie, Acticide der Firma Thor Chemie oder Proxel der Firma Zeneca eingesetzt werden.

Das dispergierunterstützende Additiv kann in Mengen von 1 - 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 - 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtsuspension zugesetzt werden. Das Molekulargewicht des dispergierunterstützenden Additivs kann 1000 bis 20000 g/mol, vorzugsweise 14500 bis 17000 g/mol, sein. Die Säurezahl des dispergierunterstützenden Additivs kann 120 bis 320, vorzugsweise 180 bis 280, sein. Als dispergierunterstützendes Additiv können Styrol-Acrylsäure Copolymeren verwendet werden. Die Copolymeren können statistische, alternierende, Block- oder Propfcopolymeren sein. Beispielsweise kann als dispergierunterstützendes Additiv Joncrys 678, Joncrys 680, Joncrys 682 oder Joncrys 690 der Firma Johnson Polymer B.V. verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform können als dispergierunterstützendes Additiv vollständig Ammonium-oder Alkalihydroxid -neutralisierte Formen, insbesondere NaOH neutralisierte Formen, der Styrol-Acrylsäure Copolymeren verwendet werden.

Andere Typen von dispergierunterstützenden Additiven eignen sich nicht zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gasrußsuspension, wie an bestimmten Eigenschaften, beispielsweise dem Dispergiergrad, Oberflächenspannung,

Lagerstabilität oder Gefrierstabilität, deutlich sichtbar wird.

Durch die Einhaltung bestimmter Grenzwerte von typischen Suspensionskennzahlen, wie Gasrußanteil, Zetapotential, pH-Wert, Oberflächenspannung und mittlere Teilchengröße kann eine wäßrige, kolloidale Gasrußsuspension die gefrier- und lagerstabil ist erhalten werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen, kolloidalen, gefrier- und lagerstablen Gasrußsuspension, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Gasruß und gegebenenfalls den Ruß gemeinsam mit dem dispergierunterstützenden Additiv und Biozid in Wasser dispergiert.

Die Dispergierung kann man mit Perlühlen, Ultraschall-Geräten, Hochdruckhomogenisatoren, Microfluidizer, Ultra-Turrax oder vergleichbaren Aggregaten durchführen. Im Anschluß an die Dispergierung kann die wäßrige, kolloidale, gefrier- und lagerstabile Rußsuspension durch Zentrifugieren und/oder Filtrieren gereinigt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen wäßrigen, kolloidalen, gefrier- und lagerstablen Gasrußsuspension in Tinten, Ink Jet Tinten, Lacken und Druckfarben.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen wäßrigen, kolloidalen, gefrier- und lagerstablen Gasrußsuspension kann auf die Zugabe von weiteren Zusatzstoffen für die unterschiedlichen Anwendungen zur Verbesserung der Suspensionseigenschaften verzichtet werden.

Eine weiterer Gegenstand dieser Erfindung ist eine Tinte, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß diese die

Tabelle 2

	Referenz-suspension 3	Referenz-suspension 4	Referenz-suspension 5	Erfindungs-gemäße Gasruß-suspension 2
Gasruß FW 18	15 Gew.-%	15 Gew.-%	15 Gew.-%	-
Gasruß NIPex 160 IQ	-	-	-	15 Gew.-%
Joncryl 690 (35 %ige Harzlösung)	-	-	-	15 Gew.-%
MSA-CP	10 Gew.-%	-	-	-
PVP	-	8 Gew.-%	-	-
Fettalkohol glykolether sulfat	-	-	10 Gew.-%	-
AMP 90	0,3 Gew.-%	0,2 Gew.-%	0,2 Gew.-%	-
Biozid Acticide MBS	0,3 Gew.-%	0,3 Gew.-%	0,3 Gew.-%	0,3 Gew.-%
Wasser	74,4 Gew.-%	76,5 Gew.-%	74,5 Gew.-%	69,7 Gew.-%

PVP ist Polyvinylpyrolidon der Firma GAF. MSA-CP ist Tego
Dispers 750 W, ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer der

Firma Tego. Fettalkoholglykolethersulfat ist Disponil FES 3215
der Fa. Cognis. AMP 90 ist 2-Amino-2-methyl-1-propanol-Lösung
der Firma Angus Chemie.

Die Referenzmischung 5 zeigt einen schlechteren Dispergiergrad
5 als die erfindungsgemäße Gasrußsuspension (Figur 2).

In Tabelle 3 sind verschiedene Suspensionseigenschaften
zusammengefaßt.

Tabelle 3

	Anforderungen	Referenz-suspension 3	Referenz-suspension 4	Referenz-suspension 5	Erfindungs-gemäße Gasruß-suspension 2
Herstellbarkeit einer 15 % Gasrußsuspension	ja	+	+	+	+
Dispergiergrad (Lichtmikroskop)	keine Partikel > 1 µm	+	+	-	++
mittlere Partikelgröße [nm]	< 100 nm	- (125)	+ (89)	+ (88)	+ (92)
Gefrierstabilität	ja	-	+	+	+
Oberflächenspannung [mN/m]	> 60 mN/m	- (50,1)	++ (63)	- (38)	++ (65)
pH-Wert	8-9	+ (8,9)	+ (8,7)	+ (8,8)	+ (8,6)
Viskosität [mPas]	< 15 mPas	+ (11,1)	- (17,0)	++ (5,7)	++ (8,2)
Zetapotential [mV]	< -20 mV	- (-7)	- (-5)	- (-15)	++ (-31)
Lagerstabilität 50 °C, 35 d	ja (keine Sedimentation und Reagglomeration, sowie kein Viskositätsanstieg)	- (starker Viskositätsanstieg)	+	+	+

- = erfüllt nicht die Anforderungen + = erfüllt die

Anforderungen ++ = übertrifft bei weitem die Anforderungen

Bestimmung der Viskosität:

Das rheologische Verhalten wird in einem Rotationsversuch mit Schergeschwindigkeitsvorgabe (CSR) mit einem Physica Rheometer USD 200 erfaßt. Bei einer Schergeschwindigkeit von 1000 s^{-1} wird der Viskositätswert abgelesen.

Bestimmung der mittleren Partikelgröße:

Die Partikelgrößenverteilung wird mit einem Photonenkorrelationspektrometer (PCS), Typ Horiba LB-500, ermittelt und als mittlere Partikelgröße der angezeigte „median - Wert“ abgelesen. Die Messung erfolgt an einer unverdünnten Suspensionsprobe.

Bestimmung der Oberflächenspannung:

Mit dem Blasentensiometer BP2 der Firma Krüss wird die dynamische Oberflächenspannung ermittelt. Der Endwert wird bei 3000 ms abgelesen.

Lagerstabilitätsprüfung bei 50 °C über 28 Tage:

Die Proben werden bei 50 °C im Trockenschrank für 28 Tage gelagert. Die Viskosität und Sedimentationsneigung werden überprüft.

Je 300 ml Suspensionsprobe wird für 28 Tage bei 50 °C im Trockenschrank in einer geschlossenen Glasflasche gelagert. Die Sedimentbildung am Boden wird mit einem Spatel überprüft und die Viskosität mit einem Brookfield Viskosimeter DV II plus gemessen. Zusätzlich wird die Sedimentbildung an einigen Proben bei Lagerung bei Raumtemperatur untersucht.

Gefrierstabilitätsprüfung:

Die Proben werden eingefroren und nach dem Auftauen der Dispergiergrad mittels Lichtmikroskop überprüft. Eine Probe wird als gefrierstabil beurteilt, wenn die eingefrorene Probe nach Auftauen wieder eine dünnflüssige Konsistenz hat, kein Sediment bildet und unter dem Lichtmikroskop keine Reagglomerationen sichtbar sind.

Insbesondere die erfindungsgemäße kolloidale Gasrußsuspensionen erfüllt alle Anforderungen an eine optimale Suspension.

5

- Aus den Rußsuspensionsproben werden mit 2-Pyrrolidon, 1,3-Propandiol, Glyzerin und deionisiertes Wasser Tinten mit 5% Rußanteil hergestellt. Dazu wird die Vormischung an Tintenadditiven vorgelegt und unter Rühren die Rußsuspension vorsichtig zugegeben. Die fertige Tinte wird mit einer Filterfeinheit von 500 nm filtriert. Danach werden 6 µm - Draw Downs mit dem Aufstrichgerät K Control Coater auf Kopierpapier (Typ: Kompass Copy Office) hergestellt und nach 24 h die optische Dichte mit einem Densitometer bestimmt.
- 10
- 15 Die Druckversuche werden mit einem Canon Office Drucker BJC-S450 durchgeführt. Dazu wird die Tinte vorab unter Vakuum entlüftet und in eine gereinigte Original - Druckerpatrone eingefüllt.

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 4

	Referenz-suspension 3	Referenz-suspension 4	Referenz-suspension 5	Erfindungs-gemäße Gasruß- suspension 2
Lichtmikroskop	o	o	o	+
pH - Wert	8,6	8,7	8,6	8,7
Viskosität, 23 °C [mPas]	3,4	3,7	2,9	3,1
Oberflächenspannung [mN/m]	47	n.b.	n.b.	46
optische Dichte (OD) auf Kopierpapier Kompass Copy Office	1,39	1,34	1,26 (fleckig)	1,41
OD auf Ink Jet Papier HP 51634 Z	1,49	1,43	1,58	1,51
OD auf Ink Jet Papier Canon HR-101	1,53	1,54	1,58	1,60
OD auf Ink Jet Papier Epson 720 dpi	1,51	1,53	1,58	1,56
Andruck nach Druckpause 5 min	-**	-**	+	+
Andruck nach Druckpause 10 min	-**	-**	+	+
Andruck nach Druckpause 20 min.	-**	-**	+	+
Andruck nach Druckpause 30 min.	-**	-**	+	+
Andruck nach Druckpause 60 min.	-**	-**	+	+
Düsenverstopfungen	ja	ja	keine	keine
Antrocknungen am Druckkopf	ja	ja	keine	keine
Andruck nach Druckpause 1 Tag	n.b.	n.b.	+	+
Andruck nach Druckpause 7 Tage	n.b.	n.b.	+	+
Gesamturteil Druckbild	-	-	o	+

+ = gut; o = ausreichend; - = schlecht; ** Anschreibprobleme

Bestimmung des pH - Wertes:

- 5 Der pH - Wert wird an der unverdünnten Suspension bestimmt.

Folgende Drucktests werden durchgeführt:

- a. Druck einer Seite auf Kopierpapier und auf verschiedenen, marktüblichen Ink Jet Papieren zur Bestimmung der optischen Dichte und visuellen Beurteilung der Druckqualität.
 - 5 b. Druck einer Seite nach Druckpausen von 5, 10, 20, 30 und 60 Minuten zur Beurteilung des Anschreib- beziehungsweise Antrocknungsverhaltens der Tinte.
 - c. Refire-Tests nach 1 und 7 Tagen Druckpause.
- 10 Die erfindungsgemäße Tinte zeichnet sich durch sehr gute Verdruckbarkeit, hohe optische Dichten und sehr gute Lagerfähigkeit aus.

Patentansprüche:

1. Wäßrige, kolloidale, gefrier- und lagerstabile Gasrußsuspension, dadurch gekennzeichnet, dass diese aus 2 - 30 Gew.-% Gasruß, 0 - 40 Gew.-% Ruß, einem dispergierunterstützenden Additiv, einem Biozid und Wasser besteht, und das Zetapotential kleiner -10 mV, die Oberflächenspannung größer 50 mN/m und die mittlere Teilchengröße kleiner 200 nm ist.
5
2. Wäßrige, kolloidale, gefrier- und lagerstabile Gasrußsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das dispergierunterstützende Additiv Styrol-Acrylsäure Copolymer ist.
10
3. Wäßrige, kolloidale, gefrier- und lagerstabile Gasrußsuspension nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Styrol-Acrylsäure Copolymer vollständig mit Ammonium- oder Alkalihydroxid neutralisiert ist.
15
4. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen, kolloidalen, gefrier- und lagerstabilen Gasrußsuspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Gasruß und gegebenenfalls den Ruß gemeinsam mit dem dispergierunterstützenden Additiv und Biozid in Wasser 20 dispergiert.
5. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen, kolloidalen, gefrier- und lagerstabilen Gasrußsuspension nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dispergierung mit Perlmühlen, Ultraschall-Geräten, Hochdruckhomogenisatoren, Microfluidizer, Ultra-Turrax oder vergleichbaren 25 Aggregaten durchführt.

6. Verwendung der wäßrigen, kolloidalen, gefrier- und lagerstabile Gasrußsuspension nach Anspruch 1 in Tinten, Ink Jet Tinten, Lacken und Druckfarben.
7. Tinte, dadurch gekennzeichnet, daß diese die wäßrige, kolloidale, gefrier- und lagerstabile Gasrußsuspension nach Anspruch 1 enthält.
5

Zusammenfassung

Wäßrige, kolloidale, gefrier- und lagerstabile Gasrußsuspension

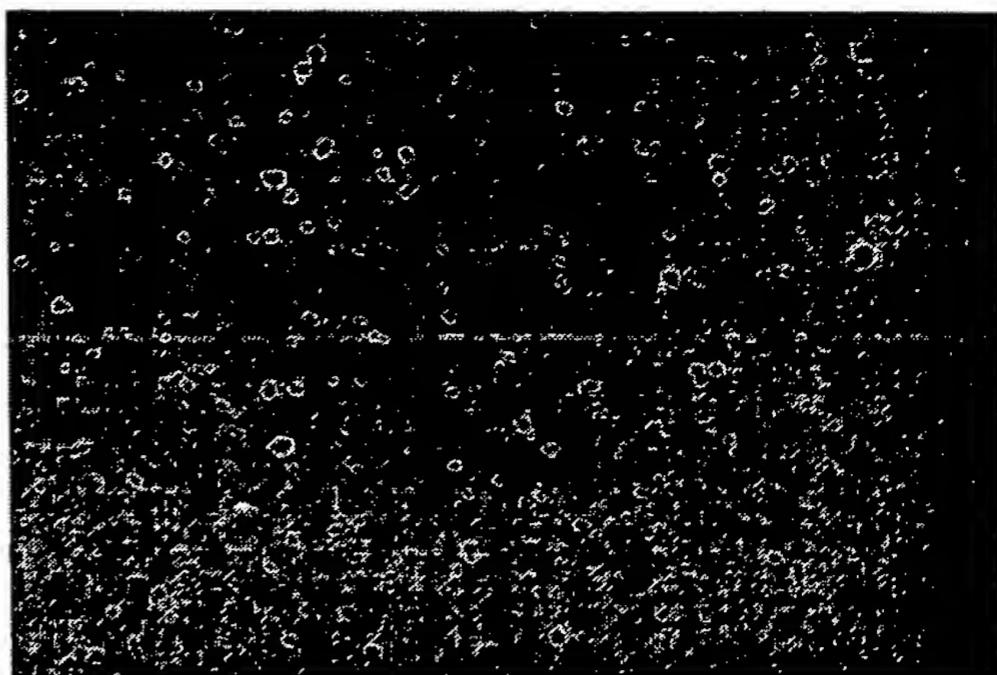
- 5 Wäßrige, kolloidale, gefrier- und lagerstabile Gasrußsuspension, bestehend aus 2 - 30 Gew.-% Gasruß, 0 - 40 Gew.-% Ruß, einem dispergierunterstützenden Additiv, einem Biozid und Wasser und deren Zetapotential kleiner -10 mV, die Oberflächenspannung größer 50 mN/m und die mittlere
- 10 Teilchengröße kleiner 200 nm ist.

Die wäßrige, kolloidale, gefrier- und lagerstabile Gasrußsuspension wird hergestellt, indem man den Gasruß und den Ruß gemeinsam mit dem dispergierunterstützenden Additiv und Biozid in Wasser dispergiert.

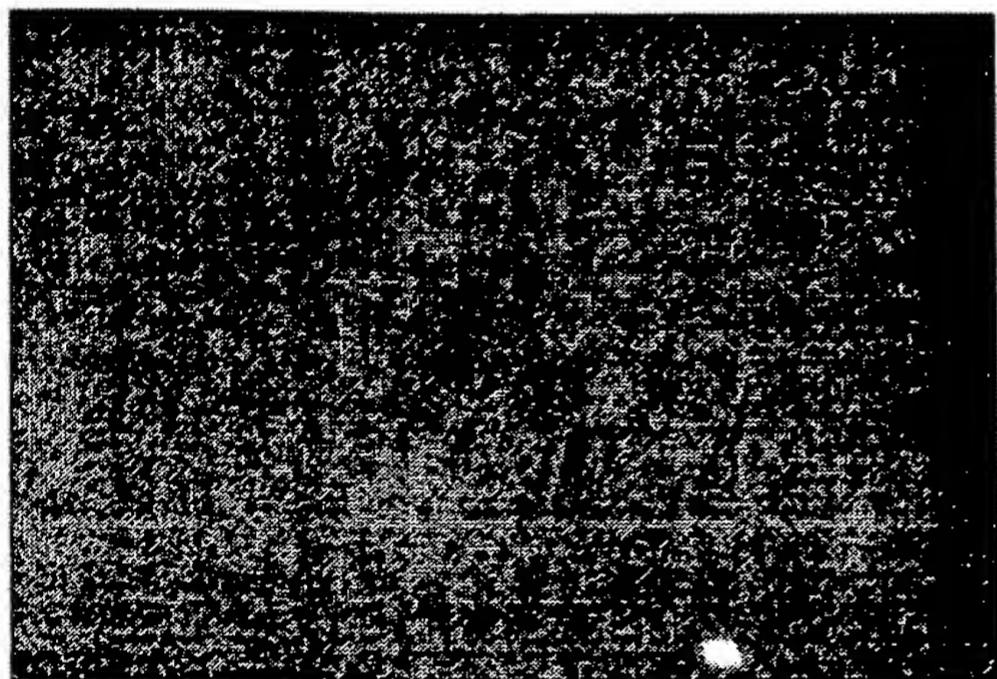
- 15 Sie kann zur Herstellung von Tinten, Ink Jet Tinten, Lacken und Druckfarben verwendet werden.



Referenzsuspension 1

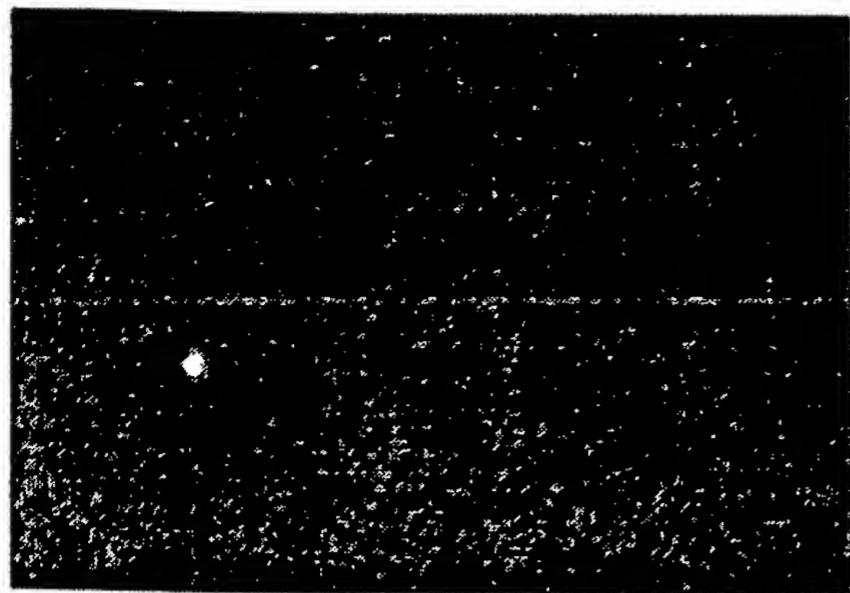


Referenzsuspension 2

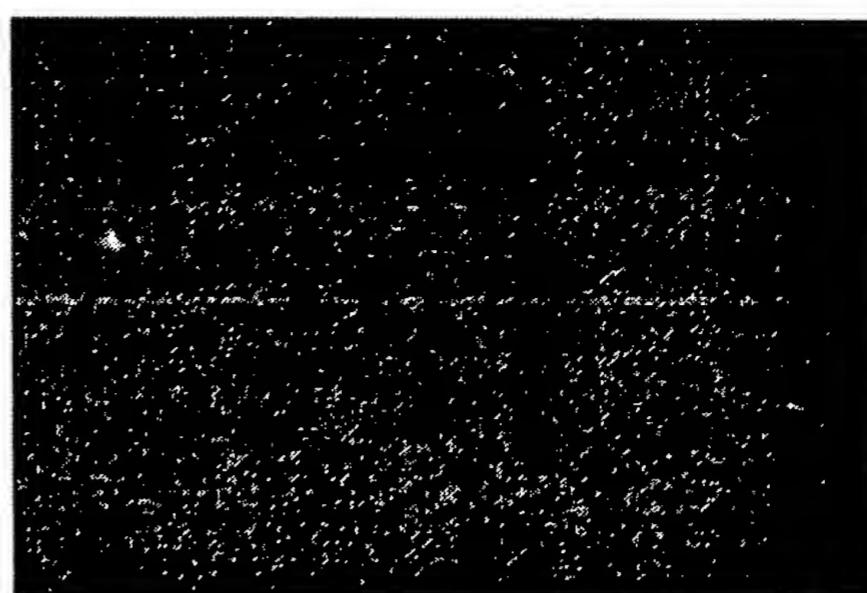


Erfindungsgemäße Gasruß-
suspension 1

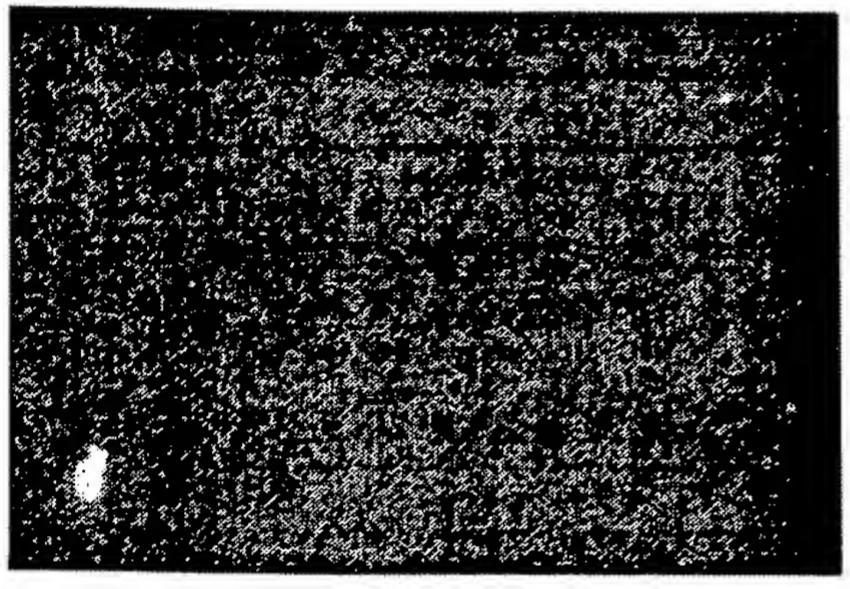
Figur 1



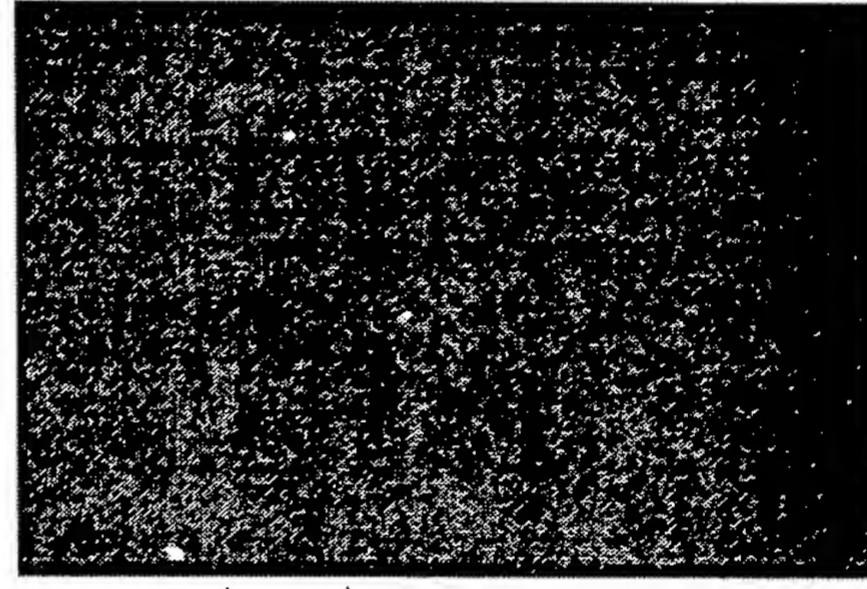
Referenzsuspension 3



Referenzsuspension 4



Referenzsuspension 5



Erfindungsgemäße Gasruß-suspension 2

5

Figur 2